

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-329410

(43)Date of publication of application : 29.11.1994

(51)Int.Cl.

C01F 7/00

(21)Application number : 05-120274

(71)Applicant : ASAHI DENKA KOGYO KK

(22)Date of filing : 21.05.1993

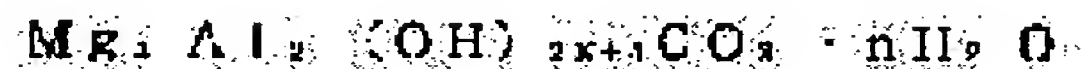
(72)Inventor : TSUBOI TETSUO
MIDERA TAROU
KABEYA RYOJI

(54) PRODUCTION OF HYDROTALCITE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a hydrotalcite by using $Mg(OH)_2$ as a part or the whole of Mg source in order to reduce by-products.

CONSTITUTION: A reaction vessel is charged with each specified amount of a water-soluble Mg salt such as $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ and water and the salt is dissolved under agitation. Subsequently, such an amount of $Mg(OH)_2$ as to be (1:9) to (9:1) in the weight ratio of the $Mg(OH)_2$ to the water-soluble Mg salt is added to the system under agitation. Then, an alkaline solution prepared by dissolving a water-soluble Al salt such as $NaAlO_2$ and Na_2CO_3 in water is dripped into the resultant mixture solution so as to come to 2:(2-6):1 in the molar ratio of Al/Mg/ CO_3 followed by reduction under boiling at $pH \geq 8$ and carrying out a reaction for 5-20hr. The white solid formed is then filtered, washed with water, and dried at reduced pressures, thus obtaining the objective hydrotalcite of the formula (X and (n) are each natural number; esp. X is 2-6, (n) is 1-10) at low levels production of by-products.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.03.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 05.08.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-329410

(43)公開日 平成6年(1994)11月29日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 F 7/00	C	9040-4G		

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21)出願番号	特願平5-120274	(71)出願人	000000387 旭電化工業株式会社 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号
(22)出願日	平成5年(1993)5月21日	(72)発明者	坪井 哲夫 埼玉県浦和市白幡5丁目2番13号 旭電化 工業株式会社内
		(72)発明者	三寺 太朗 埼玉県浦和市白幡5丁目2番13号 旭電化 工業株式会社内
		(72)発明者	壁矢 良次 埼玉県浦和市白幡5丁目2番13号 旭電化 工業株式会社内
		(74)代理人	弁理士 羽鳥 修

(54)【発明の名称】 ハイドロタルサイトの製造方法

(57)【要約】

【目的】 制酸剤または樹脂用添加剤として有用であり、常温で副生物が少なく、安価に供給できるハイドロタルサイトの製造方法の提供。

【構成】 ハイドロタルサイトを水溶媒中で製造する方*



* 法において、マグネシウム源の全部または一部に水酸化マグネシウムを用いることを特徴とする下記〔化1〕の一般式で表されるハイドロタルサイトの製造方法。

【化1】

(式中、Xは2～6、nは通常1～10であるが、製造条件により変化するので自然数であればよい。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ハイドロタルサイトを水溶媒中で製造する方法において、マグネシウム源の全部または一部に水酸化マグネシウムを用いることを特徴とするハイドロタルサイトの製造方法。

【請求項2】 マグネシウム源として、水酸化マグネシウムと水溶性マグネシウム塩の1：9～9：1（重量比）の混合物を用いる請求項1記載のの製造方法。

【請求項3】 マグネシウム源として、水酸化マグネシウムを、該水酸化マグネシウムの10～90（重量）%を溶解する酸を含む水溶液に分散した懸濁液を用いる請求項1記載の製造方法。



（式中、X、nは自然数を示す。）

【0004】ハイドロタルサイトの合成方法としては、酸化マグネシウムとγ-アルミナの混合物又は硝酸マグネシウムと硝酸アルミニウムとの混合物からの熱分解生成物に、ドライアイス又は炭酸アンモニウムを添加し325℃以下で全圧力136～1360気圧の加圧下に合成する方法が発表されている（Am. J. Sci., Vol. 251, 350～353（1953））。

【0005】また、水溶媒中でのハイドロタルサイトの合成方法としては、水溶性のアルミニウム塩と水溶性のマグネシウム塩を、水溶液中で、炭酸アルカリ又は炭酸アルカリと苛性アルカリを添加して反応する製法が知られている（特公昭50-30039号公報）。

【0006】加圧反応による製法では、加圧に伴う設備が必要となり容易でなく、水溶媒での製法は、水溶性塩を炭酸アルカリ又は炭酸アルカリと苛性アルカリで処理した際に多量の副生物を生じ、この副生物を除去するために、副生物の量に応じた水洗工程が必要となり、しかも、副生物は廃棄物として処理が必要となるため、副生物の少ない製法が望まれていた。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は、かかる現状に鑑み、マグネシウム源として水に難溶性の水酸化マグネシウムを用いても、アルミニウム源が水溶性アルミニウム塩であれば、ハイドロタルサイトを合成可能で、しかも、副生物を減量できることを知見した。

【0008】本発明は、上記知見に基づいてなされたもので、ハイドロタルサイトを水溶媒中で製造する方法において、マグネシウム源の全部または一部に水酸化マグネシウムを用いることを特徴とするハイドロタルサイトの製造方法を提供するものである。

【0009】本発明の好ましい一実施態様としては、水酸化マグネシウムまたは水酸化マグネシウムと水溶性マグネシウム塩の混合物と、水溶性アルミニウム塩又はア

* 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、マグネシウム源として水酸化マグネシウムを用い、ハイドロタルサイトを水溶媒中で製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】ハイドロタルサイトは、下記〔化1〕の一般式（I）で表される化合物で、制酸剤又は樹脂用添加剤として知られX=6のものは鉱物として天然に存在する。

【0003】

〔化1〕

（I）

ルミン酸塩を、水溶液中で、炭酸アルカリ又は炭酸アルカリと苛性アルカリを添加して反応せしめることを特徴とするハイドロタルサイトの製造方法が挙げられる。上記炭酸アルカリ又は炭酸アルカリと苛性アルカリは、マグネシウム源懸濁液やアルミニウム源水溶液の片方もしくは両方に予め添加してもよい。このような本発明の製造方法によれば、水溶性マグネシウム塩のみをマグネシウム源として用いた場合と同等の性能を有するハイドロタルサイトを、少量の廃棄物で製造することができる。

【0010】本発明の製造方法について更に説明すると、上記水溶性マグネシウム塩としては、例えば硫酸マグネシウム、塩化マグネシウム、硝酸マグネシウム、酢酸マグネシウム、重炭酸マグネシウム等が用いられ、上記マグネシウム源としては、苦汁をそのまま又は精製して用いることもできる。

【0011】本発明において用いられるマグネシウム源としては、そのまま水酸化マグネシウムが用いられるか、水酸化マグネシウムと水溶性マグネシウム塩の混合物を用いるのが好ましく、この混合物としては、1：9～9：1（重量比）の混合物が好ましい。また、水酸化マグネシウムを該水酸化マグネシウムの10～90%を溶解する塩酸又は硫酸等の酸を加える事で調整することもできる。マグネシウム源の一部に水溶性マグネシウム塩を用いることは、不純物としての水酸化マグネシウムの混入を防止するので、マグネシウム源としては、水酸化マグネシウム単独より水溶性マグネシウム塩の併用が好ましい。

【0012】上記マグネシウム源は、その一部を亜鉛で置き換えることもできる。置き換えるマグネシウムの量は50モル%以下で任意に選択できる。

【0013】上記水溶性アルミニウム塩としては、硫酸アルミニウム、酢酸アルミニウム、塩化アルミニウム、ミョウバン等が用いられる。

【0014】上記アルミン酸塩としては、アルミン酸ナトリウム等が用いられ、アルミン酸塩を用いる場合には、水溶性アルミニウム塩と苛性アルカリとからアルミン酸塩を調整するか、または苛性アルカリに可溶な難溶性アルミニウム化合物たとえば水酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム・炭酸ナトリウム複合体などと苛性アルカリとの反応により、溶液を調整することもできる。

【0015】上記炭酸アルカリとしては、炭酸リチウム *



(式中、Xは2～6、nは通常1～10であるが、製造条件により変化するので自然数であればよい。)

【0019】従って、本発明を実施するに際しては、目的物のAl:Mg:CO₃のモル比は2:2:1から2:6:1が適当であり、好ましくは2:4:1から2:6:1のモル比である。

【0020】反応温度は、0～150℃が適当であるが、常圧下100℃以下が加圧反応用の反応装置を必要とせず短時間で反応を行なうことが出来て好ましい。

【0021】反応時のPHは8.0以上に保つことが好ましく、混合液のPHを適当に選ぶことにより不純物の量をより少なくすることが可能である。

【0022】本発明の方法における反応時間は、反応温度や合成されるハイドロタルサイトのAl:Mgモル比※



【0026】実施例1

反応容器に塩化マグネシウム6水塩61g(300ミリモル)、水310gを仕込み、攪拌、溶解した後、水酸化マグネシウム17.5g(300ミリモル)を攪拌下加えた。水200gにアルミン酸ナトリウム24.6g(300ミリモル)、炭酸ナトリウム17.5g(165ミリモル)を溶解したアルカリ溶液を30分で滴下した。30分間常温で攪拌した後、還流するまで昇温して、15時間反応させた。生成した白色固体を濾別水洗後、減圧乾燥した。収量67.4g、収率95.8%。

【0027】実施例2

反応容器に35%塩酸水溶液62.6g(600ミリモル)、水酸化マグネシウム35.0g(600ミリモル)、水260gを仕込み、攪拌下アルミン酸ナトリウム24.6g(300ミリモル)炭酸ナトリウム17.5g(165ミリモル)を水200gに溶解したアルカリ溶液を30分で滴下した。30分間常温で攪拌した後、還流するまで昇温して、15時間反応させた。生成した白色固体を濾別水洗後、減圧乾燥した。収量66.8g、収率94.9%。

【0028】比較例1

反応容器に塩化マグネシウム122g(600ミリモル)、水310gを仕込み、攪拌、溶解した後、水20

*ム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムが用いられる。

【0016】上記苛性アルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムが用いられる。

【0017】本発明の製造方法により得られるハイドロタルサイトは、下記〔化2〕の一般式(I)で表される。

【0018】

〔化2〕

(I)

※によっても異なるが、一般には5時間ないし20時間程度で反応を終了することができる。

【0023】

【実施例】以下、実施例によって本発明をさらに詳細に説明する。しかしながら、本発明はこれらの実施例によって何ら制限を受けるものではない。

【0024】以下の実施例1～3及び比較例1～2は、何れもモル比をMg:Al:CO₃=4:2:1として反応させ、下記〔化3〕の化合物(II)を製造するものである。

【0025】

〔化3〕

(II)

0gにアルミン酸ナトリウム24.6g(300ミリモル)、炭酸ナトリウム17.5g(165ミリモル)を溶解したアルカリ溶液を30分で滴下した。30分間常温で攪拌した後、還流するまで昇温して、15時間反応させた。生成した白色固体を濾別水洗後、減圧乾燥した。収量68.2g、収率96.9%。

【0029】実施例3

反応容器に水酸化マグネシウム35g(600ミリモル)、水310gを仕込み、攪拌、溶解した後、水200gに塩化アルミニウム40g(300ミリモル)、炭酸ナトリウム17.5g(165ミリモル)、水酸化ナトリウム24g(600ミリモル)を溶解したアルカリ溶液を30分で滴下した。30分間常温で攪拌した後、還流するまで昇温して、15時間反応させた。生成した白色固体を濾別水洗後、減圧乾燥した。収量66.4g、収率94.3%。

【0030】比較例2

反応容器に塩化マグネシウム122g(600ミリモル)、水310gを仕込み、攪拌、溶解した後、水200gに塩化アルミニウム40g(300ミリモル)、炭酸ナトリウム17.5g(165ミリモル)、水酸化ナトリウム48g(1200ミリモル)を溶解したアルカリ溶液を30分で滴下した。30分間常温で攪拌した

後、還流するまで昇温して、15時間反応させた。生成した白色固体を濾別水洗後、減圧乾燥した。収量68.8g、収率97.7%。

【0031】上記実施例1～3及び比較例1, 2において得られたハイドロタルサイトの結晶水の数、示差熱重量分析により求めた。

【0032】また、上記実施例1～3及び比較例1, 2において、それぞれ生じた廃棄物の量を測定し、その結果を下記〔表1〕に示した。

【0033】

【表1】

実施例と比較例の生成廃棄物量（計算値）

№	廃棄物の量（g）
実施例1	52.7
実施例2	52.7
比較例1	70.2
実施例3	79.0
比較例2	122.9

【0034】上記〔表1〕の実施例1又は2の結果と比較例1の結果との比較、及び実施例3の結果と比較例2の結果との比較より、マグネシウム源に水酸化マグネシウムを用いることにより、副生する廃棄物の量を減量させて、ハイドロタルサイトを製造することができることがわかる。

【0035】上記実施例1で得られたハイドロタルサイトのX線回折図は、従来のハイドロタルサイトのそれと一致する。次にASTMカードによる従来のハイドロタ*

*ルサイトと本発明により得られる生成物との比較を〔表2〕に示す。なおdÅは面間隔である。

【0036】

【表2】

ASTMカードによる

本発明による生成物

ハイドロタルサイト

（実施例1）

dÅ

dÅ

7.69

7.62

3.88

3.80

2.58

2.58

2.30

2.28

1.96

1.92

1.53

1.52

1.50

1.49

【0037】上記実施例1～3及び比較例1, 2において得られたハイドロタルサイトそれぞれを用いた下記配合の組成物から試験片を作製し、各試験片について、上記ハイドロタルサイトの樹脂添加剤としての性能（熱安定性、黄色度、透明性）を評価した。それらの結果を〔下記3〕に示す。

【0038】配合

塩化ビニル樹脂	100	重量部
D O P	40	〃
エポキシ化大豆油	2	〃
ステアリン酸亜鉛	0.3	〃
ハイドロタルサイト	1	〃

【0039】尚、評価に用いた試験片の加工条件は、170℃のロール上30rpmで5分間混練して0.7mm厚のシートを作成し、190℃オープンでの黒化までの時間を熱安定性として評価し、このシートを180℃で70Kg/cm²プレスにより2mm厚のシートを作成して黄色度と透明性の評価を行なった。

【0040】

【表3】

	実施例1	実施例2	比較例1	実施例3	比較例2	市販品A
熱安定性	75	75	75	75	60	60
黄色度	31	29	35	30	31	33
透明性	2	2	2	2	2	2

【0041】市販品A（アルカマイザー1）・・・協和化学（株）製ハイドロタルサイト

（Mg：Al：CO₃ = 4：2：1 （モル比））

熱安定性・・・190℃オープン中での黒化時間（分）

15分間隔
黄色度・・・180℃×5分プレスにより作成した2mmシートについて測定
透明性・・・目視判定 市販品Aを2とした5段階評価 良1← →5悪

【0042】
【発明の効果】本発明の製造方法によれば、マグネシウム源として水酸化マグネシウムを用いて、水系溶媒で反応させることにより、常圧で副生物が少なく、安価にハイドロタルサイトを製造することができる。